






**POLYTETRAFLUOROETHYLENE AQUEOUS DISPERSION COMPOSITION AND USE THEREOF**

**Publication number:** JP8269285 (Patent No. 346090)  
**Publication date:** 1996-10-15  
**Inventor:** MIURA TOSHIRO; HAYASHI TADAO  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD  
**Classification:**  
- international: C08L71/02; H01M4/62; C08L71/00; H01M4/62; (IPC1-7): C08L27/18; C08L71/00; C09D127/18; C09D171/00; H01M4/62  
- european: C08L71/02; H01M4/62B  
**Application number:** JP19950100606 19950331  
**Priority number(s):** JP19950100606 19950331

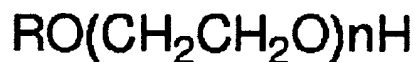
**Also published as:**

 EP0818506 (A1)  
 WO9630445 (A)  
 US6153688 (A1)  
 EP0818506 (A4)  
 EP0818506 (B1)

**Report a data error he****Abstract of JP8269285**

**PURPOSE:** To prepare a polytetrafluoroethylene aq. dispersion compsn. which has an excellent impregnation property and is less likely to cause pollution, i.e., does not emit any harmful organic arom. compd., such as benzene.

**CONSTITUTION:** This polytetrafluoroethylene aq. dispersion compsn. comprises 30 to 65wt.% polytetrafluoroethylene; and 2 to 10wt.%, based on polytetrafluoroethylene, polyoxyethylene alkyl ether represented by the formula  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (wherein R represents a satd. or unsatd. 8-18 C hydrocarbon and n is 5 to 18), having a cloud point of above 45 deg.C to 85 deg.C, and containing 65 to 70wt.% ethylene oxide in its molecule.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3346090号  
(P3346090)

(45) 発行日 平成14年11月18日 (2002. 11. 18)

(24) 登録日 平成14年 9 月 6 日 (2002. 9. 6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 27/18		C 0 8 L 27/18
71/00		71/00
C 0 9 D 127/18		C 0 9 D 127/18
171/00		171/00
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-100606

(22) 出願日 平成 7 年 3 月 31 日 (1995. 3. 31)

(65) 公開番号 特開平8-269285

(43) 公開日 平成 8 年 10 月 15 日 (1996. 10. 15)

審査請求日 平成11年11月30日 (1999. 11. 30)

前置審査

(73) 特許権者 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 12 号

梅田センタービル

(72) 発明者 三浦 俊郎

大阪府摂津市西一津屋 1 - 1 ダイキン

工業株式会社 淀川製作所内

(72) 発明者 林 忠雄

大阪府摂津市西一津屋 1 - 1 ダイキン

工業株式会社 淀川製作所内

(74) 代理人 100081536

弁理士 田村 巖

審査官 加賀 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物及びその用途

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 30～65 重量%のポリテトラフルオロエチレン及びポリテトラフルオロエチレンに対して 2～10 重量%の式 (1)

$RO(CH_2CH_2O)_nH$  (1)

(Rは炭素数 8～18 の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、nは 5～18 を示す。) で表され、曇点が 45℃を越えて 85℃以下で分子中の酸化エチレン含量が 65～70 重量%であるポリオキシエチレンアルキルエーテルを含有し、アルキルフェノールの酸化エチレン付加物を含有しないことを特徴とするポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。

【請求項 2】 ポリオキシエチレンアルキルエーテルの分子中の酸化エチレン含量が 65.5～68 重量%である請求項 1 のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組

2

成物。

【請求項 3】 請求項 1 のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物を基材に被覆した被覆物。

【請求項 4】 請求項 1 のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物を含有する電池用結着剤。

【請求項 5】 請求項 1 のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物に顔料などを配合した塗料組成物。

【請求項 6】 乳化重合により得られたポリテトラフルオロエチレン水性分散液に界面活性剤として式 (1)

$RO(CH_2CH_2O)_nH$  (1)

(Rは炭素数 8～18 の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、nは 5～18 を示す。) で表され、曇点が 45℃を越えて 85℃以下で分子中の酸化エチレン含量が 65～70 重量%であるポリオキシエチレンアルキルエーテルを加えて加熱濃縮して、30～65 重量%のポリ

テトラフルオロエチレンを含有する濃縮されたポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得て、次いでこの水性分散液に式(1)で表される界面活性剤(ただし曇点及び酸化エチレン含量は特定されない)を加え或いは加えずに、安定化された30~65重量%のポリテトラフルオロエチレン及びポリテトラフルオロエチレンに対して2~10重量%の式(1)の界面活性剤(曇点が45℃を超えて85℃以下で分子中の酸化エチレン含量が65~70重量%である)を含有し、アルキルフェノールの酸化エチレン付加物を含有しないことを特徴とするポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液を濃縮した組成物及びその用途に関する。本発明のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物は例えばガラス繊維、カーボン繊維、ケブラー繊維などの基材(以下、繊維基材という)に被覆し、搬送用ベルト、膜構造建築物の屋根材(テント膜)、パッキン、高周波プリント基板などに用いられる他、そのまま電池用結着剤、塗料用原料としても好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリテトラフルオロエチレン水性分散液を、該分散液に界面活性剤を加え、そのあと該分散液を加熱し、それによって上部に透明な水溶液層を生成させ且つ下部の水性層中に重合体粒子を濃縮させ、そして上層を傾斜法により除くことにより濃縮する方法が公知であり、界面活性剤としてアルキルフェノールの酸化エチレン付加物(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル)が用いられていた。しかしこの分散液は繊維基材に含浸する用途では

①含浸・焼成工程で界面活性剤が熱分解し、排気ガスとして有害な有機芳香族化合物(ベンゼン、トルエン、キシレン等)に変換し、大気汚染を引き起こす。

②界面活性剤の一部が熱分解してタール状となり、含浸・焼成装置の焼成炉内壁に蓄積されるため、これが焼成炉を通過する繊維基材上に落下、付着し、品質上歩留まりを悪くする。

③界面活性剤の他の一部は熱分解・飛散しにくいいため、焼成後も繊維基材中に残留し、褐色となって、被覆物の風合を著しく損ねる。

④界面活性剤の残留物は炭化されているため、高周波プリント基板用材料として用いた場合、電気特性を低下させるなど多くの問題点がある。また電池用結着剤として用いた場合、この界面活性剤は、合剤の乾燥条件(約250~300℃)では、殆ど飛散せず、合剤中に残留し、性能を落とす原因となる。

【0003】このような問題点を解消する方法としては、エトキシ化脂肪族アルコール(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)を用いたポリテトラフルオロエチ

レン水性分散液組成物が公知である(例えば特公昭52-21532号公報参照)。ポリオキシエチレンアルキルエーテルは多くの場合、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルよりも分解温度が低いため、熱分解により飛散し易く、重合体中に残留しにくく、生成されたフィルムの黄色度係数(Yellow Index of Plastics: ASTM法 D-1925-63T)を測定すると明らかに有利であることが知られている。

【0004】またポリオキシエチレンアルキルエーテルは構造中にベンゼン環を含んでいないため、熱分解したときに有害な有機芳香族化合物(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)に変換せず大気汚染をひき起こさない。このようにポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いたポリテトラフルオロエチレン水性分散液は数々の利点をもっているにもかかわらず、広く普及していない。その理由はポリテトラフルオロエチレン水性分散液が最も多く使用される繊維基材への含浸加工分野では以下のような性能が要求されるからである。

①含浸加工時、水性分散液の粘度が比較的安定して、粘度-温度依存性が低いこと。

②水性分散液の粘度が室温(25℃)で、10~30cpと比較的低粘度であり、繊維基材への浸透性が良いこと。

③重ね塗りをしてもはじきや凝集物の発生がないことなどを満足していなければならない。特公昭52-21532号にはこのような含浸加工についての記述は全くされていない。

【0005】本発明者らは特公昭52-21532号の発明について鋭意研究したところ、この発明はポリオキシエチレンアルキルエーテルとして曇点が45℃以下のものと、これより10℃以上高く且つ50℃以上の曇点を有するものの2種の界面活性剤を用いることを特徴とし、その実施例を調べると酸化エチレンの含量は73.5~82重量%と親水性が大きく重ね塗りするとハジキが発生することが判明した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた含浸加工性を有し、ベンゼンなどの有害な有機芳香族化合物を空气中に放出しない低公害のポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物を提供することにある。また本発明の目的は界面活性剤の残留物(炭化物)が少なく、風合が良く(白色度が高い)、電気特性にも優れた被覆物を提供することにある。更に本発明の目的は高い電気特性を有する電池用などの結着剤、或いは鮮明で明度の高い色彩を付与する塗料組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は30~65重量%のポリテトラフルオロエチレン及びポリテトラフルオロエチレンに対して2~10重量%の式

$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

(Rは炭素数8～18の飽和もしくは不飽和の炭化水素基、nは5～18を示す。)で表され、曇点が45℃を越えて85℃以下で分子中の酸化エチレン含量が65～70重量%であるポリオキシエチレンアルキルエーテルを含有することを特徴とするポリテトラフルオロエチレン水性分散液組成物及びその用途に係る。

【0008】本発明で用いられるポリテトラフルオロエチレン水性分散液中のポリテトラフルオロエチレンの粒子の大きさは如何なるものでも良いが通常0.15～0.40 μmのものが好ましい。一般に製造直後のポリテトラフルオロエチレン水性分散液にはポリテトラフルオロエチレンを25～35重量%含んでいるが、これを上記特定の界面活性剤の存在下加熱、2層分離してポリテトラフルオロエチレンを30～65重量%含有する目的とする濃縮されたポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得る。

【0009】ポリテトラフルオロエチレンとしては、テトラフルオロエチレンの単独重合体のみならず、熔融流動性を付与しない程度の少量の他の共単量体を共重させて変性させた変性ポリテトラフルオロエチレンも含む。この共単量体としては、ヘキサフルオロプロペン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、パーフルオロ(アルコキシビニルエーテル)、トリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルエチレンなどが挙げられる。共単量体の共重合割合はその種類によって異なるが、共単量体として、例えばパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)あるいはパーフルオロ(アルコキシビニルエーテル)を用いる場合には、通常2重量%まで、好ましくは、0.01～1重量%の量で用いるのが好ましい。

【0010】本発明で用いられる界面活性剤は式

$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

(Rは炭素数8～18の飽和もしくは不飽和の炭化水素基、nは5～18を示す。)で表され、曇点が45℃を越えて85℃以下で分子中の酸化エチレン含量が65～70重量%である。上記炭化水素基の好ましいものとしては例えばオレイル、デシル、トリデシル、ステアリル、ラウリル、セチルなどを挙げることができる。界面活性剤の曇点は45℃を越えて85℃以下で分子中の酸化エチレン含量は65～70重量%、好ましくは65.5～68重量%であることが重要である。これら界面活性剤は1種または2種以上使用することができる。界面活性剤はこのような濃縮法では、濃縮水性分散液に最低2%含まれてしまう。また10%を超えると調整後水性分散液の増粘、粘度-温度依存性が悪化し、含浸繊維基材への残留などが目立ち良くない。

【0011】ポリテトラフルオロエチレン水性分散液を繊維基材に含浸加工する際において界面活性剤中の酸化エチレン含量は、水性分散液の粘度や粘度-温度依存性

などの基本物性のみならず重合体の濡れ性や表面張力など含浸加工性能にも大きな影響を与える。ポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いたポリテトラフルオロエチレン水性分散液において、使用した界面活性剤の単体或いは混合物の酸化エチレン含量が65重量%未満のものは、室温(25℃)での粘度が高過ぎるため、繊維基材への含浸を行うと一回当たりの樹脂付着量が多くなり過ぎ、塗膜にマッドクラックが発生し易く含浸加工には適していない。またこのような水性分散液は図1に示すように粘度-温度依存性が強く、わずかな温度上昇でも粘度が上がり易く、コントロールが難しい。含浸一回当たりの基材への樹脂付着量は、水性分散液の粘度に左右され易く、粘度-温度依存性の強い水性分散液は品質上問題がある。一方酸化エチレン含量が70重量%を越えると水性分散液の親水性が強くなり過ぎるため、含浸加工2回目以降の重ね塗り時、基材のポリテトラフルオロエチレン塗膜上ではじきを生ずることがある。

【0012】同様に界面活性剤の曇点も重要なファクターである。一般に曇点は界面活性剤の親水基である酸化エチレンの付加モル数が多くなれば高くなる。従って前述の理由から含浸加工性にも影響を及ぼす。特公昭52-21532号では曇点の低い(30～45℃)ポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いてポリテトラフルオロエチレン水性分散液を濃縮し、室温(25℃)での貯蔵安定性を高めるために、曇点の高い界面活性剤を添加する方法を採っている。

【0013】しかし前者の界面活性剤の曇点が室温に近く低過ぎるため、室温まで放冷しても濃縮後の上澄み液が透明になりにくく、濃縮ポリテトラフルオロエチレン水性分散液の分離が難しい。また室温で上澄みができ易く(濃縮が更に進む)早い時期に後者の活性剤を添加して安定化しなければならない。そのため濃縮段階で高い濃度のポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得ても、後者の界面活性剤水溶液添加により水性分散液中のポリテトラフルオロエチレンの濃度が低くなってしまい、逆に界面活性剤の濃度が高くなってしまふ。一方、本発明では、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの曇点が45℃を越えて85℃以下にすることにより後者の界面活性剤を添加しなくてもあるいは後者の界面活性剤添加が少量でも比較的貯蔵安定性の良いポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得ることができる。従って本発明では、特公昭52-21532号に記載されている方法と根本的に製法が異なり、固形分が高く、活性剤濃度の低いポリテトラフルオロエチレン水性分散液が提供できる。含浸加工以外の分野であるが電池用結着剤などの分野では、そのようなポリテトラフルオロエチレン水性分散液が要望されている。従って本発明のポリテトラフルオロエチレン水性分散液は例えば繊維基材に被覆し、搬送用ベルト、膜構造建築物の屋根材(テント膜)、パッキン、高周波プリント基板などに用いられる

他、電池用結着剤、塗料用原料としても好適に用いられる。

【0014】基材としては例えばガラス繊維、ケブラー繊維、カーボン繊維、セラミック繊維、金属繊維、シリコンカーバイド繊維などを挙げることができる。電池用合剤を作成するには、例えばリチウム電池と呼ばれるLiを負極活物質とする非水電解液電池では、正極活物質であるフッ化カーボンや二酸化マンガンなどの粉体に、ポリテトラフルオロエチレンを1~20%添加し、加熱混練後圧延することにより作製される。この時ポリテトラフルオロエチレンは水性分散液の形で供給され、界面活性剤は熱分解性の良いものが望まれる。

【0015】塗料組成物を作成するには顔料、溶剤、添加剤などを添加することができる。顔料としては、ポリテトラフルオロエチレンの融点以上の温度においても変質を生じない耐熱性を有するものが適当であり、具体的には、無機顔料としてCr、Ti、Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Sb等の酸化物の組み合わせからなる複合酸化物系顔料、カドミウム系顔料等の焼成顔料（カルシン系）やカーボンブラック、群青等を用いることができ、有機顔料として、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ペリレン系等の耐熱性改良品等を用いることができる。顔料の配合量は、ポリテトラフルオロエチレンの重量を基準として、1~40重量%程度とすれば良い。顔料は、通常スラリーとして添加することが好ましい。また、上記顔料を1~50重量%程度含有する市販のフッ素樹脂用水性着色剤を用いることもできる。

【0016】溶剤としては例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、メチルグリコールアセテート、2-ニトロプロパン、エチレングリコールアセテート、トルエンなどが挙げられる。添加剤としては、例えばガラス、タルク、マイカ、クレー、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびセラミック化合物などの充填剤、メチルセルロースなどの増粘剤およびレベリング剤などの塗料添加剤などを、該分散液100部に対して0.1~40部配合することができる。得られた塗料は金属調理器具（フライパン）のほか、家電製品や産業機械などの塗装用途に使用できる。

【0017】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に詳しく説明する。％は別記しない限り重量％を示し、フッ素樹脂以外の成分の配合量はすべてフッ素樹脂の重量を基準とした重量％を示すものとする。尚、以下においてHLB＝エチレン含量／5の関係を有する。

【0018】実施例1

この実施例において、ポリテトラフルオロエチレン粒子の出発水性分散液は分散液重量を基準にして30%の重合体を含み、そして平均粒子直径は0.20μmであっ

た。この分散液にC<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H〔但しnの酸化エチレン付加モル数は約8.5、49℃の曇点を有し、酸化エチレン含量は65%と算出される。登録商標ディスパノールTOC（日本油脂製）〕として示される非イオン性界面活性剤を10%（重合体固形分重量を基準にする。）添加し、更に分散液のpHを約3から約10まで上げるのに十分な量のアンモニア水を添加する。得られた分散液を穏やかに攪拌しながら数分間攪拌し、55℃にて加熱して24時間静置する。生じた透明な上澄み層を除去して得られた濃縮分散液の固形分は、分散液の重量を基準にして約70%であり、そのディスパノールTOC含有量は約2.7%だった。この分散液の試料1リットルにディスパノールTOCを更に約3.3%添加し固形分約60%、活性剤含量約6%とした。

【0019】実施例2

実施例1の非イオン性界面活性剤をディスパノールTOCからC<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H〔但しnは約9.5、58.8℃の曇点を有し、酸化エチレン含量は65.5%として算出される。日本油脂製〕として示される活性剤に代えて同様の操作を行った。得られた濃縮分散液の固形分は、分散液の重量を基準にして約66%であり、活性剤含量は約2.4%だった。この分散液の試料1リットルにこの界面活性剤を更に3.6%添加し固形分約60%、活性剤含量約6%とした。

【0020】実施例3

実施例1の濃縮方法を反復し、但し分散液の試料1リットルにディスパノールTOCを約2%添加し、更にC<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H〔但しnは約11.7、98℃の曇点を有し、酸化エチレン含量は76%と算出される。登録商標エマルゲン120（花王製）〕として示される非イオン性界面活性剤を約1.3%添加し、固形分約60%、活性剤含量約6%とした。分散液中の界面活性剤混合物の酸化エチレン含量は67.5%であった。

【0021】実施例4

実施例1の非イオン界面活性剤をディスパノールTOCからC<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H〔但しnは約10.5、72.6℃の曇点を有し、酸化エチレン含量は68.0%と算出される。日本油脂製〕として示される活性剤に代えて同様の操作を行った。得られた濃縮分散液の固形分は約65%、活性剤含量は約2.5%であった。この分散液の試料1リットルにこの界面活性剤を更に3.5%添加し固形分60%、活性剤含量約6%とした。

【0022】比較例1

実施例1の活性剤をディスパノールTOCからノニオンP-208〔C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H、nは約8.0、48℃の曇点を有し、酸化エチレン含量は59.5%と算出される。日本油脂製〕に変更して同様に濃縮したが、濃縮することはできなかった。

【0023】比較例2

実施例1の活性剤をディスポノールTOCからエマルゲン108〔 $C_{12}H_{23}O(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $n$ は約6.3、曇点40℃、酸化エチレン含量60.5%、花王製〕に変更して同様に濃縮したが、濃縮されたポリテトラフルオロエチレン水性分散液と上澄みの界面が検知しにくかった。固形分61.5%、活性剤含量2.5%であった。この分散液の試料1リットルにこの界面活性剤を更に3.5%添加し、固形分約60%、活性剤含量約6%とした。得られた分散液は粘度が高くなり過ぎ、含浸加工試験では一回当たりの樹脂付着量が多くなるため塗膜にマッドクラックが発生し、不具合が生じた。

#### 【0024】比較例3

実施例1の非イオン性界面活性剤ディスポノールTOC（日本油脂製）で曇点が低いロットのものをを用いて実施例1と同様に濃縮を行った。 $C_{12}H_{23}O(CH_2CH_2O)_nH$ 〔但し $n$ は約8.3、44.5℃の曇点を有し、酸化エチレン含量は64.5%として算出される。〕として示される活性剤で同様の操作を行ったところ、得られた濃縮分散液の固形分は分散液の重量を基準にして約69.3%であり、活性剤含量は約2.9%だった。この分散液の試料1リットルにこの界面活性剤を更に3.1%添加し、固形分約60%、活性剤含量約6%とした。得られた分散液の粘度は25℃で55cpとなり、若干高めとなった。また、この水性分散液は図1に示されるように粘度-温度依存性が強く、わずかな温度上昇により粘度が上昇する。比較例2と同様に含浸加工に向いていない。

#### 【0025】比較例4

比較のためディスポノールTOCからトライトンX-100〔 $C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $n$ は約9.0、曇点65℃、酸化エチレン含量67.5%、ユニオンカーバイド製〕に変更して同様に濃縮して、固形分約65%、活性剤含量約3.2%の分散液を得た。これにトライトンX-100を2.8%添加して固形分約60%、活性剤含量約6%に調整した。このものは大気汚染の問題、風合いの低下等の欠点を有していた。

#### 【0026】比較例5

実施例1の濃縮方法を反復し、但し分散液の試料1リットルにディスポノールTOCを約0.4%添加し、更に $C_{12}H_{23}O(CH_2CH_2O)_nH$ 〔但し $n$ は約11.7、98℃の曇点を有し、酸化エチレン含量は約76.5%と算出される。登録商標エマルゲン120（花王製）〕として示される非イオン性界面活性剤を約2.9%添加し、固形分約60%、活性剤含量約6%とした。分散液中の界面活性剤混合物の酸化エチレン含量は70.5%であった。得られた分散液は含浸加工試験で2回目以降の重ね塗り時、基材のポリテトラフルオロエチレン塗膜上ではじきを生じた。

#### 【0027】比較例6

界面活性剤として $C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_nH$ 〔 $n$ は約7.0、67.6℃の曇点を有し、酸化エチレン含量は70.5%と算出される。日本油脂製〕を用いた以外は実施例1と同様に実験したが、濃縮することはできなかった。

#### 【0028】

【表1】

	実 施 例	
	1	2
濃縮剤		
種類	$C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_nH$	$C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_nH$
n	8.5	9.5
添加量	10%	10%
曇点	49℃	58.8℃
EO含量	65%	65.5%
HLB	13.0	13.1
濃縮分散液		
固形分	70%	66%
活性剤含量	2.7%	2.4%
調整剤		
種類	$C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_nH$	$C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_nH$
n	8.5	9.5
添加量	3.3%	3.6%
曇点	49℃	58.8℃
EO含量	65%	65.5%
HLB	13.0	13.1
調整後分散液		
固形分	60.3%	60.0%
活性剤含量	5.8%	5.9%
粘度	18.5cp	22.0cp
pH	9.4	9.8
比重	1.522	1.515
曇点	49℃	58.8℃
EO含量	65%	65.5%
HLB	13.0	13.1

	実 施 例	
	3	4
濃縮剤		
種類	$C_{12}H_{27}O(CH_2CH_2O)_nH$	$C_{12}H_{27}O(CH_2CH_2O)_nH$
n	8.5	10.5
添加量	10%	10%
曇点	49℃	72.6℃
EO含量	65%	68%
HLB	13.0	13.5
濃縮分散液		
固形分	70%	65%
活性剤含量	2.7%	2.5%
調整剤		
種類	① $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$ ② $C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_nH$	$C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_nH$
n	① 11.7 ② 8.5	10.5
添加量	① 1.3% ② 2.0%	3.5%
曇点	① 98℃ ② 49℃	72.6℃
EO含量	67.5%	68%
HLB	13.5	13.6
調整後分散液		
固形分	60.8%	60.2%
活性剤含量	6.0%	6.4%
粘度	21.9cp	23.8cp
pH	9.5	9.4
比重	1.528	1.518
曇点	59.6℃	72.6℃
EO含量	67.5%	68.0%
HLB	13.5	13.6

【0030】

【表3】



	比較例		
	1	2	3
濃縮剤			
種類	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$
n	8.0	6.3	8.3
添加量	10%	10%	10%
曇点	48℃	40℃	44.5℃
EO含量	59.5%	60.5%	64.5%
HLB	11.9	12.1%	12.9
濃縮分散液			
固形分	濃縮できず	61.5%	69.3%
活性剤含量		2.5%	2.9%
調整剤			
種類		$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$
n		6.3	8.3
添加量		3.5%	3.1%
曇点		40℃	44.5℃
EO含量		60.5%	64.5%
HLB		12.1	12.9
調整後分散液			
固形分		60.0%	60.2%
活性剤含量		5.8%	5.9%
粘度		240cp	55.5cp
pH		9.8	9.4
比重		測定不能	1.522
曇点		40℃	44.5℃
EO含量		60.5%	64.5%
HLB		12.1	12.9

	比較例		
	4	5	6
浸透剤			
種類	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$
n	9.0	8.5	7.0
添加量	10%	10%	10%
曇点	65℃	49℃	67.6℃
EO含量	67.5%	65%	70.5%
HLB	13.5	13.0	14.1
濃縮分散液			
固形分	65.0%	70%	濃縮できず
活性剤含量	3.2%	2.7%	
調整剤			
種類	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$	① $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$ ② $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$	
n	9.0	①11.7 ②8.5	
添加量	2.8%	①2.9% ②0.4%	
曇点	65℃	①98℃ ②49℃	
EO含量	67.5%	70.5%	
HLB	13.5	14.1	
調整後分散液			
固形分	60.2%	60.5%	
活性剤含量	6.0%	5.8%	
粘度	21.1cp	24.5cp	
pH	9.6	9.5	
比重	1.523	1.521	
曇点	65℃	72.7℃	
EO含量	67.5%	70.5%	
HLB	13.5	14.1	

【0032】(含浸加工性)上記方法で得られたポリテトラフルオロエチレン水性分散液を下記の手順でガラス繊維に含浸させた。ガラス繊維としては平織で糸密度：縦60(本/25mm)、横46(本/25mm)、厚さ0.05mm、ヒートクリーニング済みのものを用いた。

1) 実施例で得られたポリテトラフルオロエチレン水性分散液をガラス繊維に一回含浸させ、約100℃で乾燥し、約380℃で3分間焼成した。

2) 上記含浸物を同一のポリテトラフルオロエチレン水性分散液に浸漬して該分散液を含浸させ、約100℃で乾燥し、約380℃で3分間焼成する。この際、コーティングされたフッ素樹脂上で水性分散液のはじきを観

察する。

3) 2)の含浸、乾燥、焼成の工程を繰り返し、フッ素樹脂含量約60～65%のファブリックを得た。

実施例及び比較例のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の含浸加工性を表5に示す。また実施例3と比較例4のポリテトラフルオロエチレン水性分散液で加工したファブリックの白色度を色差計SMカラーコンピューターMODEL SM-4(スガ試験機製)で、また透光率をヘイズメーター(東洋精機製)で測定した。結果を表6に示す。

【0033】

【表5】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	2	4	5
ガラス繊維重量(g/m <sup>2</sup> )	47.8	47.8	47.8	47.8	47.8	47.8	47.8
含浸1回目	96.4	103.5	100.0	105.0	157.4	100.0	107.36
含浸2回目	114.4	121.3	116.0	125.0	—	117.6	全面はじき
含浸3回目	130.6	137.1	132.2	140.3	—	133.7	
樹脂付着量(g/m <sup>2</sup> )	82.0	89.3	84.4	92.5	109.6	85.9	
フッ素樹脂コンテンツ(%)	63.4	65.1	63.8	65.9	69.6	64.2	
含浸加工性	○	○	○	○	×	○	○
重ね塗り性	○	○	○	○	○	○	×
ファブリック白色度(目視)	◎	◎	◎	◎	○	○	—

【0034】

【表6】

	L値	a値	b値	透光率(Tt)
実施例3	56.95	0.05	-1.24	63.7%
比較例4	55.13	0.44	1.19	60.9%

【0035】L値は白色度、a値は赤色度を表し、a値が高ければ赤味を帯び、低ければ緑味を帯び、一方、b値は黄色度を表し、b値が高ければ黄味を帯び、低ければ青みを帯びる。実施例3の方が比較例4の含浸加工ファブリックと比べて黄色度が小さく白色度が大きい。この結果は表5のファブリックの白色度(目視)の結果とよく一致している。

【0036】(粘度温度依存性) 実施例3及び比較例3、5のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の温度を20℃から50℃まで昇温し5℃ごとに粘度を測定した。結果を図1に示す。図のように酸化エチレン含量が低いほどポリテトラフルオロエチレン水性分散液の粘度-温度依存性が強く、含浸加工時粘度コントロールがむずかしくなる。実際の含浸加工は通常約25℃にコントロールして行われるが、比較例3は粘度が高すぎるため

含浸加工に適さない。また、比較例5は粘度-温度依存性は良好だが、含浸加工時はじきを生じる欠点がある。

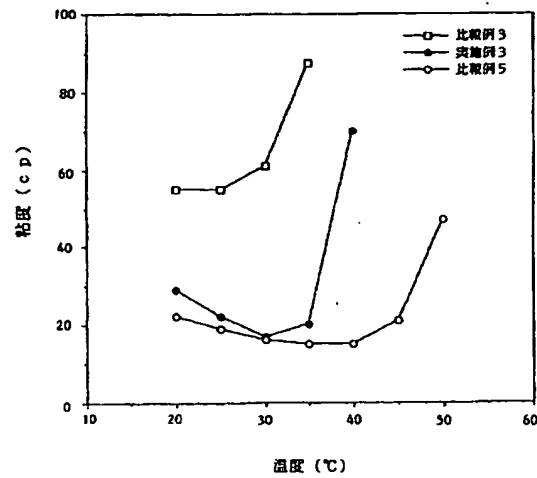
【0037】

【発明の効果】本発明では特定の曇点及び酸化エチレン含量の界面活性剤を用いることにより調整用の界面活性剤を添加しなくても或いは添加が少量であっても、貯蔵安定性の良いポリテトラフルオロエチレン水性分散液を得ることができる。本発明のポリテトラフルオロエチレン水性分散液は優れた含浸加工性を有し、ベンゼンなどの有害な有機芳香族化合物を空气中に放出することがない。また本発明のポリテトラフルオロエチレン水性分散液は、界面活性剤の残留物(炭化物)が少なく、風合が良く(白色度が高い)、電気特性にも優れた被覆物が期待できる。更に本発明のポリテトラフルオロエチレン水性分散液は高い電気特性を有する電池用などの結着剤、或いは鮮明で明度の高い色彩を付与する塗料組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3及び比較例3、5のポリテトラフルオロエチレン水性分散液の粘度-温度依存性を示すグラフである。

【図1】




---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭47-6536 (J P, A)  
 特開 昭49-51343 (J P, A)  
 特開 昭51-17914 (J P, A)  
 特開 昭49-76944 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

C08L 27/18  
 C08L 71/00 - 71/14  
 C09D 127/18  
 C09D 171/00 - 171/14  
 H01M 4/62